

51

Int. Cl.:

B 01 j, 11/52

C 07 c,

BUNDESREPUB DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

12 g, 11/52

12 o, 14

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1943 759

Aktenzeichen: P 19 43 759.3

Anmeldetag: 28. August 1969

Offenlegungstag: 8. April 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Oxydation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Chemische Fabrik von Heyden GmbH, 8000 München

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt. Felice, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 8400 Regensburg;
Wiedemann, Otto, Dipl.-Chem. Dr., 8022 Geiselgasteig;
Leitsmann, Reinhard, Dipl.-Chem. Dr.; Gierer, Walter;
8400 Regensburg

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960):
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1943 759

BEST AVAILABLE COPY

P U L L A C H / M Ü N C H E N

DR. EISENBACH
P A T E N T A N W A L T

Zeichen : H-36-P 1943759

Datum : 28. August 1969

Beschreibung
zur
P a t e n t a n m e l d u n g

"Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die
Oxydation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid".

Anmelderin: Chemische Fabrik von Heyden Aktiengesellschaft,
München

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
Vanadinpentoxyd und Titandioxyd enthaltenden Katalysatoren
für die Gasphasenoxydation von o-Xylol mit Luftsauerstoff
zu Phthalsäureanhydrid.

Für die katalytische Gasphasenoxydation von o-Xylol zu
Phthalsäureanhydrid werden allgemein Trägerkatalysatoren ver-
wendet. Die Trägerkatalysatoren enthalten als katalytisch
wirksame Substanzen Vanadinoxyde, denen zur Aktivierung und
Stabilisierung verschiedene Zusätze an Metalloxyden und
Metallsalzen beigelegt sind. Als Kontaktträger werden unter
anderem hitzebeständige, poröse Materialien verwendet, wie
Silikate und Metalloxyde.

Bei der katalytischen Gasphasenoxydation von o-Xylol zu
Phthalsäureanhydrid wird im Verlauf der Reaktion nicht nur
Phthalsäureanhydrid gebildet, sondern es fallen infolge von
unerwünschter Weiteroxydation oder wegen der bei Vorstufen
stehengebliebenen Teiloxydation u. a. Produkte wie Benzoe-
säure, Maleinsäureanhydrid und Phthalid an, die das
Phthalsäure-Rohprodukt verunreinigen.

Wie aus dem Schrifttum ersichtlich, fehlt es nicht an Versuchen, verbesserte Oxydationskatalysatoren herzustellen, die auch bei langer Laufzeit ein gleichmäßig hochwertiges Phthalsäureanhydrid-Rohprodukt liefern. Es wurden für die Gasphasenoxydation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid eine Reihe von Katalysatoren vorgeschlagen, die sich in der Zusammensetzung der katalytisch aktiven Katalysatormasse und in der Art der Katalysatorträgermaterialien unterscheiden. Bei ihrer Erprobung hat sich herausgestellt, daß nicht nur die chemische Zusammensetzung der aktiven Katalysatormasse und die Natur des Trägers, sondern auch die physikalischen Eigenschaften der Kontakte, Einfluß auf den Reaktionsablauf haben. Von besonders entscheidender Bedeutung für den Ablauf der katalytischen Gasphasenoxydation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid hat sich die Porengrößenverteilung und die spezifische Oberfläche der verwendeten Kontakte erwiesen.

Das Ziel der vorliegenden Erfindung lag in der Schaffung von weiter verbesserten Katalysatoren, die durch ihre chemische Zusammensetzung und ihre bestimmten physikalischen Eigenschaften den besonderen Bedingungen der katalytischen Gasphasenoxydation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid derart entsprechen, daß sie bei hoher Belastbarkeit und langer Laufzeit ein Phthalsäureanhydrid-Rohprodukt von gleichmäßig hoher Reinheit liefern.

Es konnte nun gefunden werden, daß sich diesen Anforderungen in hohem Maße genügende Katalysatoren bilden, wenn man Vanadinpentoxyd und Titandioxyd enthaltende Katalysatoren mit Alkalisulfatzusatz in bestimmten Mengenverhältnissen und unter bestimmten Verfahrensbedingungen formt, trocknet und tempert.

Der Gegenstand der Erfindung liegt dementsprechend in einem Verfahren zur Herstellung von Vanadinpentoxyd und Titandioxyd enthaltenden Katalysatoren für die Gasphasenoxydation von o-Xylol mit Luftsauerstoff zu Phthalsäureanhydrid, daß dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein stückig geformtes, bei

- 70 - 110°C getrocknetes, homogenes Gemisch aus:
8 - 13 Gewichtsteilen Vanadinpentoxyd,
83 - 91 Gewichtsteilen Titandioxyd in Form von Anatas
1 - 4 Gewichtsteilen Alkalisulfat

bei Temperaturen zwischen 450°C und 650°C kalziniert.

Die verwendete Anatasmodifikation von Titandioxyd besitzt eine spezifische Oberfläche von 5 - 20 m²/g. An Stelle von reinem Alkalisulfat verwendet man zweckmäßig ein Gemisch des Alkalisulfats mit maximal 50 Gewichtsprozent Erdalkalisulfat. Weiterhin verwendet man zweckmäßig an Stelle von reinem Titandioxyd ein Gemisch desselben mit maximal 3 Gewichtsprozent an anderen hitzebeständigen inerten Metalloxyden, wie insbesondere SnO₂, PbO₂, ThO₂ oder ZrO₂.

Die so hergestellten Katalysatoren besitzen eine spezifische Oberfläche von 2 bis 8 m²/g und Poren, die zu mehr als 80 % einen Radius zwischen 0,03 µ und 0,2 µ aufweisen.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren können an Stelle von V₂O₅ andere Vanadinverbindungen, die, wie z.B. Ammoniummetavanadat, bei erhöhten Temperaturen in V₂O₅ übergehen, eingesetzt werden.

Vorteilhaft ist es, vor Beginn der Oxydation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid den Kontakt bei 350 - 400°C mit 1 - 2 Gewichtsprozent Schwefeldioxyd in einem Trägergas, z. B. Luft, zu behandeln.

Im nachfolgenden soll die Erfindung an Hand von einigen Beispielen näher erläutert werden. Alle zum Nachweis der Vorteilhaftigkeit der erfindungsgemäßen Katalysatoren beschriebenen Oxydationsreaktionen wurden in den bekannten Rohrreaktoren bei einer Salzbadtemperatur von 350 - 380°C durchgeführt.

Dabei erwies es sich als vorteilhaft, während der Reaktion dem Katalysator mit dem o-Xylol-Luftgemisch 0,1 - 0,8 Gew.-% Schwefeldioxyd, bezogen auf das eingesetzte o-Xylol, zuzuführen. Statt Schwefeldioxyd können auch Schwefel oder verdampfbare, schwefelhaltige Verbindungen dem Katalysator zugeführt werden. Dadurch wird die Ausbeute an Phthalsäureanhydrid noch etwas erhöht und die Qualität des Rohproduktes verbessert.

Mit einem erfindungsgemäß hergestellten und wie beschrieben vorbehandelten Katalysator lassen sich bei einer Belastung von 170 g o-Xylol/1 Katalysator in der Stunde Ausbeuten von über 100 Gew.-% Phthalsäureanhydrid-Rohprodukt gewinnen. Das Phthalsäureanhydrid-Rohprodukt besitzt einen Erstarrungspunkt von über 130°C, was auf einen ungewöhnlich niederen Prozentgehalt an Verunreinigungen durch Maleinsäureanhydrid, Benzoessäure und Phthalid zurückzuführen ist. Die Analyse des Phthalsäureanhydrid-Rohproduktes ergibt einen Anteil von

Maleinsäureanhydrid	unter 0,2 Gew.-%
Benzoessäure	unter 0,1 Gew.-%
Phthalid	unter 0,1 Gew.-%

Nach einer Fahrzeit von 6 Monaten, bei der oben angegebenen hohen Belastung, besitzt der Katalysator noch eine unverminderte Aktivität. An den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Kontaktes sind keine Veränderungen feststellbar.

Beispiel 1

86,5 Teile TiO_2 , 12 Teile Ammoniummetavanadat, 0,5 Teile CaSO_4 und 1,0 Teil K_2SO_4 werden vermahlen, gemischt und zu Tabletten von 5 mm Durchmesser verpreßt. Die Körner werden 2 Stunden mit Luft von 70 - 110°C behandelt und anschließend 10 Stunden bei 560°C getempert.

1100 cm³ des so hergestellten Katalysators werden in ein Rohr von 25 mm innerem Durchmesser eingefüllt, das durch ein Salzbad vorgewärmt ist. Der Katalysator wird bei 380°C mit 20 g SO₂ aktiviert. Durch diese Kontaktschicht bläst man bei 365°C ein Gemisch aus 130 g gasförmigem o-Xylol (97 %ig)/h mit 3400 Nl Luft/h und mit 0,2 % SO₂, bezogen auf o-Xylol. Die Ausbeute an Roh-Phthalsäureanhydrid beträgt 100,9 Gew.-%.

Beispiel 2

84 Teile TiO₂ werden mit Wasser und 12 Teilen V₂O₅, 3 Teilen K₂SO₄ sowie einem Teil SnO₂ zu einer knetfähigen Paste angeteigt. Die Paste wird zu Kugeln von 8 mm Durchmesser verformt, die 2 Stunden mit Luft von 70 - 110°C getrocknet werden. Der Katalysator wird 6 Stunden bei 520°C getempert. Der, wie im Beispiel 1 angegeben, in ein Reaktionsrohr eingeschüttete Katalysator wird bei 360°C mit 50 g SO₂ aktiviert. Bei einer Temperatur von 365°C werden 180 g verdampftes o-Xylol (97 %ig)/h in 4000 Nl Luft/h zusammen mit 0,4 % SO₂, bezogen auf o-Xylol über den Kontakt geführt. Die Ausbeute an Roh-Phthalsäureanhydrid beträgt 102,4 Gew.-%.

Beispiel 3

87.5 Teile TiO₂, 10 Teile V₂O₅, 2 Teile K₂SO₄ und 0,5 Teile ZrO₂ werden mit Wasser zu einer knetfähigen Paste angeteigt. Die Paste wird zu Zylindern von 7 mm Ø und 7 mm Länge verformt, die 2 Stunden mit Luft von 70 - 110°C getrocknet und 7 Stunden bei 550°C getempert werden. Der, wie im Beispiel 1 angegeben, in ein Reaktionsrohr eingefüllte Katalysator wird bei 370°C mit 30 g SO₂ aktiviert. Bei einer Temperatur von 370°C werden 180 g gasförmiges o-Xylol (97 %ig)/h mit 4000 Nl Luft/h und 0,2 % Schwefel, bezogen auf o-Xylol, über den Katalysator geleitet. Die Ausbeute an Roh-Phthalsäureanhydrid beträgt 104.1 Gew.-%.

Patentansprüche:

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung Vanadinpentoxyd und Titandioxyd enthaltender Katalysatoren für die Gasphasenoxydation von o-Xylol mit Luftsauerstoff zu Phthalsäureanhydrid, dadurch gekennzeichnet, dass man ein stückig geformtes, bei 70-110°C vorgetrocknetes, homogenes Gemisch aus
8-13 Gewichtsteilen Vanadinpentoxyd
83-91 Gewichtsteilen Titandioxyd in Form von Anatas und
1-4 Gewichtsteilen Alkalisulfat
bei Temperaturen zwischen 450°C und 650°C kalziniert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man an Stelle von reinem Alkalisulfat ein Gemisch des Alkalisulfats mit maximal 50 Gew.-% Erdalkalisulfat verwendet.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, dass man an Stelle von reinem Titanoxyd ein Gemisch des Titanoxys mit maximal 3 Gew.-% an anderen hitzebeständigen, inerten Metalloxyden, wie insbesondere SnO₂, PbO₂, ThO₂ oder ZrO₂ verwendet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Erhitzungsbedingungen bei den Temperaturbehandlungen so auf die gewählte Zusammensetzung des Katalysators abstimmt, dass die Poren des temperaturbehandelten Katalysators zu 80 % einen Porenradius zwischen 0,03 µ und 0,2 µ aufweisen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Erhitzungsbedingungen bei den Temperaturbehandlungen so auf die gewählte Zusammensetzung des Katalysators abstimmt, dass die spez. Oberfläche des temperaturbehandelten Katalysators, gemessen nach der BET-Methode, zwischen 2 und 8 m²/g liegt.

109815/1971

BAD ORIGINAL

BEST AVAILABLE COPY